

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-214278

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C23C 18/20

C23C 18/40

C25D 7/00

(21)Application number : 2000-329948

(71)Applicant : LEARONAL JAPAN INC

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : KIYOTA MASARU

TSUCHIDA HIDEKI

IMANARI MASAOKI

SUGITA YOSHIHIRO

BRASCH BILL

GARAY HENRY

WARYOLD KIETH

(30)Priority

Priority number : 11331289 Priority date : 22.11.1999 Priority country : JP

(54) ACCELERATOR BATH SOLUTION FOR DIRECT PLATING AND DIRECT PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a direct plating method using an accelerator bath solution containing copper ions and a reducing agent.

SOLUTION: By the method in this invention, a copper thin film can be deposited on a resin substrate in a short time, so that the productivity of a copper-resin composite material can remarkably be improved. Moreover, in the case of being fed to electrolytic copper plating after that, the precipitation rate of electrolytic copper in the copper thin film deposited by the direct plating method in this invention is higher than that in a copper thin film deposited by the conventional well-known direct plating method. Furthermore, by adding a water soluble cerium compound, a water soluble thallium compound and/or water soluble sulfide to the accelerator bath solution in this invention, the stabilization of the bath solution can be attained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Accelerator bath liquid for direct plating containing a copper ion and a reducing agent.

[Claim 2] Accelerator bath liquid according to claim 1 which contains a complexing agent further.

[Claim 3] Accelerator bath liquid according to claim 1 or 2 which contains further a water-soluble cerium compound, a water-soluble thallium compound, and/or a water-soluble sulfide.

[Claim 4] Accelerator bath liquid given in any 1 term of claims 1-3 as which a reducing agent is chosen from the group to which it becomes a sodium borohydride, dimethylamine borane, trimethylamine borane, a hydrazine, formaldehyde and the derivative of each of these compounds, and a list from such mixture.

[Claim 5] The direct plating approach characterized by processing with accelerator bath liquid given [the resin matrix to which the palladium or palladium-tin catalyst was made to adhere on a resin matrix, and this catalyst adhered] in any 1 term of claims 1-4.

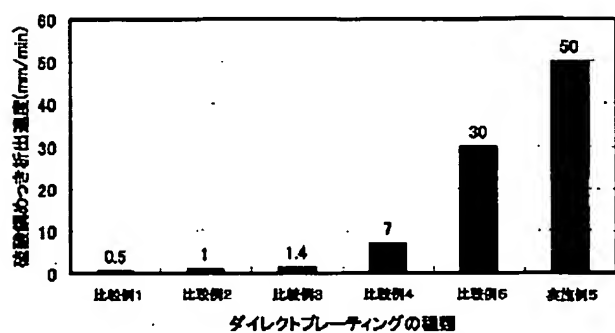
[Claim 6] Composite material manufactured by the approach of claim 5.

[Claim 7] The electrolytic copper plating approach characterized by carrying out electrolytic copper plating of the composite material according to claim 6.

[Claim 8] Composite material manufactured by the approach of claim 7.

[Claim 9] The stabilization approach of the accelerator bath liquid for direct plating by adding a water-soluble cerium compound, a water-soluble thallium compound, and/or a water-soluble sulfide to the accelerator bath liquid for direct plating containing a copper ion and a reducing agent.

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the accelerator bath liquid for direct plating containing a copper ion and a reducing agent. Moreover, this invention relates to the copper-resin composite material obtained by the direct plating approach which used said accelerator bath liquid, and said approach. Furthermore, this invention relates to the stabilization approach of said accelerator bath liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally the non-electrolytic copper plating bath which used formaldehyde is industrially used as an approach of depositing a copper coat, on the non-electroconductive-plastics base material. For example, in the production process of a printed circuit board, after forming a copper conductive coat in a through hole with non-electrolytic copper plating, electrolytic copper plating is performed by making this into a base. However, when copper was deposited on the resin to which the palladium or palladium-tin catalyst was made to adhere using this non-electrolytic copper plating bath, there was a problem that the processing time became long, and there was a problem also in the stability of a bath. Moreover, when the copper deposit rate of a non-electrolytic copper plating bath was gathered, covering of perfect copper was not able to be made to form. Moreover, there is a problem that the stability of a bath falls remarkably in a high-speed radio solution copper-plating bath. Furthermore, when level processing is performed for a productivity drive, since a non-electrolytic copper plating bath will be used by the elevated temperature and the high-pressure force, it becomes more important [stabilizing a bath].

[0003] Some approaches which do not use non-electrolytic copper plating for the above-mentioned problem in a non-electrolytic copper plating bath are proposed. These approaches are learned as a common-name direct plating method, are divided roughly and have three methods, a Pd-Sn grant method, a carbon black grant method, and an organic conductivity coat grant method. However, the printed-circuit board manufactured by these methods has problems, such as a problem of the adhesion of a base and a plating coat, and thermal resistance, and it cannot be said that dependability is still enough. Moreover, when electrolytic copper plating is performed after that, there is also a problem that a copper deposit rate is slow. Therefore, the trouble in non-electrolytic copper plating is canceled, and the copper-plating approach superior to the further conventional direct plating method is desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of such a situation. This invention Solve the trouble of the non-electrolytic copper plating currently used conventionally and the conventional direct plating approach, and are uniform. By making it possible to raise the covering nature and the covering rate of an electrolytic copper plating layer which are covered on this copper thin film by making the high copper thin film of energization nature form, and making a copper thin film form for a short time The direct plating approach which makes it possible to raise the productivity of copper-resin composite material by leaps and bounds is offered, And it aims at offering the accelerator

bath liquid for direct plating containing the copper ion and reducing agent which are used for said direct plating approach. Moreover, this invention aims at offering the approach of stabilizing said accelerator bath liquid by adding a water-soluble cerium compound, a water-soluble thallium compound, and/or a water-soluble sulfide to the accelerator bath liquid for direct plating.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The accelerator bath liquid for direct plating of this invention is an aqueous solution containing a copper ion and a reducing agent, and also said accelerator bath liquid which contains a complexing agent, a water-soluble thallium compound, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide in arbitration is also the thing of this invention within the limits. Moreover, the copper-resin composite material produced by the direct plating approach by processing the resin matrix to which the palladium or palladium-tin catalyst was made to adhere with said accelerator bath liquid for direct plating, and this approach is also the thing of this invention within the limits. The copper-resin composite material obtained by the approach and this approach of furthermore carrying out electrolytic copper plating of said composite material is also the thing of this invention within the limits. Furthermore, the stabilization approach of bath liquid by adding a water-soluble thallium compound, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide to the accelerator bath liquid for direct plating of this invention is also the thing of this invention within the limits.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The "direct plating" in this invention is the plating approach performed before original plating processing of next copper-sulfate plating etc., is one of the flow-ized approaches of resin, and is a concept over nonelectrolytic plating. In this invention, the thin film containing copper with high energization nature will be formed for a short time on the resin matrix which has a palladium or palladium-tin catalyst on a front face by using the accelerator bath liquid containing a copper ion and a reducing agent in the direct plating approach.

[0007] Moreover, the "accelerator bath liquid" in this invention means bath liquid with possible making a copper thin film form on a base by contacting the base which has a palladium or palladium-tin catalyst on a front face, and "the accelerator bath liquid for direct plating" of this invention is an aqueous solution containing a copper ion and a reducing agent. In this invention, the description is in the place where a copper ion and a reducing agent exist in "accelerator bath liquid" at coincidence.

[0008] The source is not asked that the copper ion contained in accelerator bath liquid should just exist as a copper ion in accelerator bath liquid. For example, if it dissolves in bath liquid, the copper compound which makes it a copper ion produced may be supplied to bath liquid, said copper compound is once dissolved in water, and after considering as the solution containing a copper ion, the solution may be supplied to a bath. If it is the matter which contains the copper element by water solubility and is used as the copper source with well-known copper-plating liquid as a copper compound which can be used as the source of said copper, the compound of arbitration can be used and it will not be limited especially. Preferably, as a copper compound used as the copper source, a copper sulfate, a copper chloride, a copper nitrate, copper hydroxide, sulfamic acid copper, copper carbonate, copper oxide, etc. are mentioned. A copper sulfate and a copper chloride are mentioned more preferably. As the above-mentioned copper compound, one kind of copper compound may be used and two or more copper compounds may be used. It is usually appropriate for the concentration of the copper ion in accelerator bath liquid that it takes preferably for 1 - 2 g/L 0.5 to 5 g/L by metal copper conversion. However, including a complexing agent, the accelerator bath liquid of this invention of copper ion concentration may be 2 or more g/L, when the concentration is high. For example, copper ion concentration can also be considered as 10 g/L.

[0009] As a reducing agent used for the accelerator bath liquid for direct plating of this invention, it is water solubility, and if a copper ion can be returned and metal copper can be deposited on a resin matrix, it can be especially used without a limit. As an usable reducing agent, preferably, although a sodium borohydride, dimethylamine borane, trimethylamine borane, a hydrazine, formaldehyde, the derivative of each of these compounds, etc. can be mentioned, it is not limited to these and the reducing agent of

well-known arbitration can be used. Reducing agents are a sodium borohydride, dimethylamine borane, trimethylamine borane, a hydrazine, and the derivative of each of these compounds more preferably. A reducing agent is a sodium borohydride still more preferably. As the above-mentioned reducing agent, one kind of reducing agent may be used and two or more reducing agents may be used. What is necessary is just to usually let preferably about 0.1-10 g/L of reducing-agent concentration in accelerator bath liquid be 0.5 - 2 g/L extent. By the concentration exceeding 10g / L, a bath becomes unstable and consumption of a reducing agent tends to become large.

[0010] The accelerator bath liquid of this invention can contain a complexing agent in arbitration. If a copper ion can be complexed, various kinds of complexing agents can be used for the complexing agent contained in accelerator bath liquid. As a complexing agent, although polyamine and its salt, an amino carboxylic acid and its salt, an amine alkanol compound and its salt, hydroxy acid, its salt, etc. are mentioned, it is not limited to these, for example. As a complexing agent which can be used for this invention, one kind of complexing agent may be used and two or more complexing agents may be used. As polyamine and its salt, although these hydrochlorides, a sulfate, etc. are mentioned to lists, such as ethylenediamine, diethylenetriamine, a diethylene tetramine, and triethylenetetramine, it is not limited to these, for example. polyamine and its salt -- the inside of accelerator bath liquid -- setting -- usually -- 1-100g/L -- it is usable by the concentration of 5 - 50 g/L preferably.

[0011] As an amino carboxylic acid and its salt, an iminodiacetic acid and its sodium salt, Nitrilotriacetic acid, its sodium salt, and the hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid, A tetra-hydroxy ethylenediamine acetic acid, dihydroxy methyl ethylene diamine 2 acetic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid, A cyclohexane -1, 2-diamine tetraacetic acid, an ethylene glycol diethylether diamine tetraacetic acid, N'-tetrakis-(2-hydroxyl propyl) ethylenediamine etc. is not an ethylenediamine tetra-propionic acid, N and N, N', and the thing limited to these, although these sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned to a list. These compounds in accelerator bath liquid are usually usable by the concentration of 5-50g / L preferably one to 100 g/L.

[0012] As an amine alkanol compound, although Monod, G, and the Tori-ethanolamine are desirable, it is not limited to these. The amine alkanol compound in accelerator bath liquid is usually usable by the concentration of 50 - 100 mL/L preferably five to 200 mL/L. As hydroxy acid, a tartaric acid, a citric acid, and a gluconic acid are mentioned, and as a hydroxy acid salt, although the sodium tartrate, a potassium tartrate, a potassium sodium tartrate, a sodium citrate, potassium citrate, ammonium citrate, sodium gluconate, and potassium gluconate are mentioned, it is not limited to these, for example. The above-mentioned compound in the accelerator bath liquid of this invention is usually usable by the concentration of 5 - 50 g/L preferably one to 100 g/L.

[0013] The accelerator bath liquid of this invention can contain a water-soluble thallium compound, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide in arbitration. When a water-soluble thallium compound, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide are contained in accelerator bath liquid, the stability of this bath liquid will be improved sharply. Preferably, the accelerator bath liquid of this invention contains a water-soluble thallium compound and/or a water-soluble cerium compound. As the water-soluble thallium compound which may be contained in the accelerator bath liquid of this invention, or a water-soluble cerium compound, the thallium or the cerium element is included, and if it is a meltable compound, the compound of arbitration can be used for accelerator bath liquid, and it will not be especially limited to it. Moreover, as a water-soluble sulfide which may be contained in the accelerator bath liquid of this invention, the sulfur element is included with the gestalt of a sulfide, and if it is a meltable compound, the compound of arbitration can be used for accelerator bath liquid, and it will not be especially limited to it. As said water-soluble thallium compound, a water-soluble cerium compound, or a water-soluble sulfide, the compound containing any one kind of element in a cerium element, a thallium element, or the sulfur element in the form of a sulfide is sufficient, and you may be the compound which contains two or more elements in a cerium element, a thallium element, and the sulfur element in the form of a sulfide in a compound. Moreover, as the above-mentioned compound, one kind of compound may be used and two or more compounds may be used. Once you may make it dissolve in accelerator bath liquid directly and said water-soluble

thallium compound, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide dissolve said compound in water, they may add the solution to bath liquid.

[0014] as a water-soluble cerium compound usable to this invention -- for example, an acetic-acid cerium, a cerium nitrate, cerium <4> sulfate, and bromination -- although salts, such as a cerium, a carbonic acid cerium, cerium chloride, cerous fluoride, and a cerium oxalate, and the hydrate of those are mentioned, it is not limited to these. Although salts, such as a thallium chloride, a formic-acid thallium, a thallium nitrate, thallium oxide, thallium sulfate, thallium acetate, and an iodation thallium, and the hydrate of those are mentioned to this invention as a water-soluble usable thallium compound, for example, it is not limited to these. Although the sulfide of alkali metal or alkaline earth metal is mentioned to this invention as an usable sulfide, it is not limited to these. Preferably, as a water-soluble sulfide, a sodium sulfide, sodium sulphydrate, a potassium sulfide, a hydrogen-sulfide potassium, a barium sulfide, hydrogen-sulfide barium, sulfuration magnesium, hydrogen-sulfide magnesium, etc. are mentioned. Preferably, water-soluble sulfides are a sodium sulfide, sodium sulphydrate, a potassium sulfide, and a hydrogen-sulfide potassium. The amount of the water-soluble thallium compound contained in accelerator bath liquid, a water-soluble cerium compound, and/or a water-soluble sulfide The water-soluble cerium compound which is sufficient amount to stabilize accelerator bath liquid, and is contained in accelerator bath liquid It is 5 mg/L - 30 mg/L preferably 1000 mg/L. usually, 1mg/L- a water-soluble thallium compound usually, 1 mg/L - 1000 mg/L -- desirable -- 5 mg/L - 30 mg/L -- it is -- a water-soluble sulfide -- usually -- 1mg/L- it is 5 mg/L - 30 mg/L preferably 1000 mg/L.

[0015] Various kinds of additives can be blended with the accelerator bath liquid of this invention if needed. As such an additive, although pH regulator and a coat improvement agent are mentioned, it is not limited to these, for example. By maintaining pH of the accelerator bath liquid used for the direct plaiting approach in this invention to a suitable value, pH regulator works so that the reduction reaction which deposits a copper ion as copper may be promoted. As such a pH regulator, although hydroxides, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and a phosphoric acid, and a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, are mentioned, it is not limited to these, for example. pH regulator will be added in sufficient amount to adjust pH of accelerator bath liquid to a suitable value. pH of the accelerator bath liquid used for the direct plaiting approach of this invention is ten or more preferably, and is 13 or more more preferably.

[0016] A coat improvement agent improves physical properties, such as the copper physical properties of thin film produced by the approach of this invention, for example, ductility, tensile strength, a degree of hardness, and internal stress, or is added for the purpose of making detailed the copper grain child who deposits. As such a coat improvement agent, although a sulfide, a sulfur content compound like a thio compound, dipyrityl, an ethyleneoxide mold surface active agent, a polyethylene glycol, etc. are mentioned for example, it is not limited to these. These additives may be used independently and two or more additives may be used.

[0017] If it is the resin matrix which has the moderate physical properties according to the purpose of use, for example, reinforcement, corrosion resistance, etc., the resin matrix used for the approach of this invention can be a resin matrix of the configuration of arbitration which consists of resin of arbitration, and will not be limited especially. Moreover, an usable resin matrix is not limited to resin molding by this invention, but you may be the composite which made reinforcing materials, such as fiberglass reinforcement, intervene between resin, or the coat by resin may be formed in the base material which consists of various kinds of materials, such as ceramics, glass, and a metal.

[0018] To a resin matrix, the resin of arbitration is usable. For example, high density polyethylene, Medium density polyethylene, branching low density polyethylene, straight chain-like low density polyethylene, Polyethylene resin, such as ultra high molecular weight polyethylene, polypropylene resin, Polyolefin resin, such as polybutadiene, BORIBUTEN resin, polybutylene resin, and polystyrene resin; Polyvinyl chloride resin, Polyvinylidene chloride resin, the polyvinylidene chloride-vinyl chloride copolymer resin, Chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, Halogen content resin [, such as tetrafluoroethylene,]; AS resin; ABS-plastics; MBS resin; Polyvinyl-alcohol-resin; Polyacrylic ester resin [, such as polymethylacrylate,]; Pori methacrylic acid ester resin [, such as Pori methacrylic acid

methyl,]; -- methacrylic acid methyl-styrene copolymer-resin; -- maleic-anhydride-styrene copolymer-resin; -- polyvinyl acetate resin; -- cellulose propionate resin -- Cellulosic resin [, such as cellulose acetate resin,]; Epoxy resin; Polyimide resin; Polyamide resin [, such as nylon,]; Polyamidoimide resin; Polyarylate resin; Polyetherimide resin; Polyether ether ketone resin; Polyethylene oxide resin; Various polyester resin,; such as PET Polycarbonate resin; Polysulphone resin; Polyvinyl ether resin; Polyvinyl-butyral-resin; Polyphenylene ether resin [, such as polyphenylene oxide,]; Polyphenylene-sulfide-resin; polybutyrene-terephthalate-resin; -- poly methyl pentene resin; -- polyacetal resin; -- vinyl chloride-vinyl acetate copolymer; -- ethylene-vinyl acetate copolymer; -- these copolymers, such as ethylene-vinyl chloride copolymer,; and thermoplastics like a blend -- epoxy resin; -- xylene resin; -- guanamine resin; -- diallyl-phthalate-resin; -- vinyl-ester-resin; -- phenol resin; -- unsaturated-polyester-resin; -- furan resin; -- polyimide resin; -- polyurethane resin; -- maleic resin; -- melamine resin; -- thermosetting resin, such as urea-resin,; -- Although such mixture is mentioned to a list, it is not limited to these. As desirable resin, an epoxy resin, polyimide resin, vinyl resin, phenol resin, Nylon, polyphenylene ether resin, polypropylene resin, fluororesin, and ABS plastics are mentioned, and more preferably, it is an epoxy resin, polyimide resin, polyphenylene ether resin, fluororesin, and ABS plastics, and they are an epoxy resin and polyimide resin further more preferably. Moreover, a resin matrix may consist of independent resin and may consist of two or more resin. Moreover, resin may be spreading or the composite by which the laminating was carried out on other bases.

[0019] As a catalyst of the palladium used for this invention, or palladium-tin, commercial well-known palladium or a palladium-tin catalyst can be used. The catalyst used is the thing of the gestalt of the catalytic liquid with which a palladium or palladium-tin catalyst exists as colloid in a medium. For example, although what diluted with water KONDAKU TRON DP activator concentrated ** KONDAKU TRON DP-H activator concentrated ** which is a palladium-tin catalyst made from Japanese RIRONARU is usable, it is not limited to these. When a palladium-tin catalyst is used, the palladium in this catalyst and the ratio of tin are palladium:tin = 1:1-1:100, and are 1:1 - 1:10 more preferably.

[0020] A palladium or palladium-tin catalyst is made to adhere on a resin matrix first in the direct plaiting approach of this invention. Although the approach which can use the approach of arbitration, is immersed into catalytic liquid in a resin matrix, or sprays catalytic liquid on a resin matrix will be mentioned as this catalyst adhesion approach if a catalyst adheres on a resin matrix, it is not limited to these. In addition, it is possible to perform the conditioning processing and etching processing for making it easy to adhere a palladium or palladium-tin catalyst on a resin matrix by being immersed and carrying out spraying processing of the resin matrix before catalyst grant, with the conditioner which contains a cationic surface active agent etc. if needed, to a resin matrix etc. the catalyst concentration in the catalytic liquid used in this invention -- as palladium concentration -- 30mg/L- it is 70 mg/L - 200 mg/L preferably 500 mg/L. Since a deposit of copper sufficient with the copper solution containing a reducing agent when palladium concentration is too low is not obtained, but adsorbing [of a palladium catalyst] becomes superfluous when palladium concentration is too high, and adhesion falls and it also becomes cost quantity, it is not desirable.

[0021] Adhesion processing of the catalyst to a resin-matrix top is performed, when a resin matrix is sprayed on catalytic liquid and it sprays catalytic liquid on immersion or a resin matrix as mentioned above. In perpendicular processing, the adhesion processing time is usually 5 - 8 minutes preferably for 3 to 10 minutes, and 25-50 degrees C of adhesion processing temperature are usually 35-45 degrees C preferably. In level processing, the adhesion processing time is usually 30 seconds - 2 minutes preferably for 15 seconds to 3 minutes, and 25-50 degrees C of adhesion processing temperature are usually 35-45 degrees C preferably.

[0022] Subsequently, in the direct plaiting approach of this invention, the resin matrix which was obtained by said processing and which has a catalyst on a front face is processed with the accelerator liquid for direct plaiting of this invention. Since the copper ion and the reducing agent are contained in the accelerator liquid of this invention, a copper thin film is directly formed on a resin matrix of processing with this accelerator liquid, and copper-resin composite material is obtained by it. By the

direct plating approach of this invention, since it is processed with the accelerator liquid containing a copper ion and a reducing agent after making a catalyst adhere on a resin matrix, the palladium or palladium-tin which adhered as a catalyst will exist in the copper thin film in said copper-resin composite material as a metal. Moreover, as compared with 0.2-0.5 micrometers which is 0.03-0.1 micrometers and is the general thickness of the copper thin film at the time of performing non-electrolytic copper plating using the same catalyst and the same resin matrix, it is usually more thin [the thickness of the copper thin film formed by the direct plating approach of this invention] preferably 0.01-0.2 micrometers.

[0023] Processing by accelerator bath liquid in the direct plating of this invention is performed, when a resin matrix is sprayed on accelerator bath liquid and it sprays accelerator bath liquid on immersion or a resin matrix. In perpendicular processing, the bath liquid processing time is usually 3 - 5 minutes preferably for 1 to 15 minutes, and 30-70 degrees C of bath liquid processing temperature are usually 50-60 degrees C preferably. In level processing, the bath liquid processing time is usually 30 seconds - 1 minute preferably for 15 seconds to 2 minutes, and 30-70 degrees C of bath liquid processing temperature are usually 50-60 degrees C preferably. In the desirable mode in the direct plating approach of this invention, the processing time is shortened compared with the case where non-electrolytic copper plating is performed using the same catalyst and the same resin matrix.

[0024] Electrolytic copper plating processing will be presented with the copper-resin composite material obtained by the direct plating approach of this invention, and a copper layer will be further formed on the copper thin film of this composite material. As said electrolytic copper plating approach, the well-known electrolytic copper galvanizing methods of arbitration, such as copper-sulfate plating, copper-cyanide plating, and copper pyrophosphate plating, are usable. Preferably, it is copper-sulfate plating. After performing the direct plating approach of this invention, the copper-resin composite material which is obtained by carrying out electrolytic copper plating and which has an electrolytic copper plating layer is excellent in the covering nature of an electrolytic copper plating layer as compared with the copper-resin composite material manufactured by other approaches. Moreover, the effectiveness that the deposit rate of electrolytic copper is quicker than the copper thin film formed by the conventional well-known direct plating approach on the copper thin film formed by the direct plating approach of this invention when electrolytic copper plating was performed after that is acquired.

[0025]

[Example] Unless it was shown clearly, the drugs of marketing usually used at each process were used especially for each process of each following example and the example of a comparison, and it was performed on the conditions usually performed.

[0026] As a manufacture resin matrix of the copper-resin composite material by the direct plating approach of one to example 4 this invention, and the electrolytic copper galvanizing method, it consisted of a glass fiber and a bisphenol A system epoxy resin (FR-4), and copper-clad 4 lamellae (Hitachi Chemical Co., Ltd. make) of 1.6mm of board thickness was used. In examples 1-4, it processed at the process as shown in the following tables 1-4, and composite material was manufactured, respectively. Processing was performed by perpendicular processing and examples 3 and 4 were performed for examples 1 and 2 by level processing.

[0027] Example 1 [Table 1]

表1

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65℃	5分
エッチング	25℃	1分
Pd-Sn触媒付与	43℃	5分
還元剤を含む銅溶液*	60℃	5分
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
ピピリジル	10mg/L
硫酸タリウム	12mg/L
pH	12.5

[0028] When it processed at the above-mentioned process, processing initiation to completion of direct plating processing was for 16 minutes. Moreover, in the performance evaluation, it is [as 100 cycle lines / no peeling of inner layer copper foil and an electrolytic copper plating coat] about a heat test (25-degree-C methanol / [260 degree-C oil / 10 seconds and] 10 seconds) and was good. Moreover, as a result of the covering nature of an electrolytic copper plating coat also observing bore-diameter 100 holes of 0.3mm, there is no void and it showed good covering nature.

[0029] Example 2 [Table 2]

表2

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65℃	5分
エッチング	25℃	1分
Pd-Sn触媒付与	25℃	5分
還元剤を含む銅溶液*	60℃	15分
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L
ピピリジル	10mg/L
pH	12.5

[0030] When it processed at the above-mentioned process and processed for 15 minutes in the direct plating bath, the copper of a complement deposited with electrolytic copper plating. Processing initiation to completion of direct plating processing was for 26 minutes. In the performance evaluation, it is [as 100 cycle lines / no peeling of inner layer copper foil and an electrolytic copper plating coat] about a heat test (25-degree-C methanol / [260 degree-C oil / 10 seconds, and] 10 seconds) and was good. Moreover, as a result of the covering nature of an electrolytic copper plating coat also observing bore-diameter 100 holes of 0.3mm, there is no void and it showed good covering nature.

[0031] Example 3 [Table 3]

表3

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14.0

[0032] When it processed at the above-mentioned process, processing initiation to completion of direct plating processing was 30 seconds per minute. Moreover, in the performance evaluation, it is [as 100 cycle lines / no peeling of inner layer copper foil and an electrolytic copper plating coat] about a heat test (25-degree-C methanol / [260 degree-C oil / 10 seconds and] 10 seconds) and was good. Moreover, as a result of the covering nature of an electrolytic copper plating coat also observing bore-diameter 100 holes of 0.3mm, there is no void and it showed good covering nature.

[0033] Example 4 [Table 4]

表4

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	30g/L
ピピリジル	10mg/L
pH	14.0

[0034] When it processed at the above-mentioned process, it was 30 seconds per minute from processing initiation to completion of direct plating processing. Moreover, in the performance evaluation, it is [as 100 cycle lines / no peeling of inner layer copper foil and a copper-sulfate plating coat] about a heat test (25-degree-C methanol / [260 degree-C oil / 10 seconds and] 10 seconds) and was good. However, as a result of observing the covering nature of a copper-sulfate plating coat in the bore diameter of 0.3mm, and 100 holes, the void was checked in 13 holes and the void incidence rate was 13%. Moreover, the non-electrolytic copper plating bath was immediately decomposed after processing.

[0035] As shown in the above-mentioned examples 1-4, the composite material obtained by carrying out electrolytic copper plating of the copper thin film formed by the direct plating method of this invention was what is excellent in thermal resistance and adhesion. Moreover, the void incidence rate was decreasing in said formed composite material. Therefore, the direct plating method of this invention became clear [that it is what forms the copper thin film suitable for electrolytic copper plating].

[0036] It consisted of a difference bisphenol A system epoxy resin (FR-4) of the deposit rate of the

electrolytic copper in the composite material obtained by the direct plating approach of one to example 5 and example of comparison 5 this invention, and the well-known direct plating approach, and left the copper foil of a 1.5cm part from the upper limit of the copper-clad double-sided plate (the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, 8.5cm by 2.5cm) of 1.6mm of board thickness, and what removed the copper foil of the other part was used as a resin matrix. Direct plating processing of said base was carried out at the process as shown in the following tables 5-10, and the direct plating coat was made to form in the part from a 1.5cm part to [from the upper limit of a base] a lower limit. The direct plating coat of a base lower limit was removed after said processing. In addition, in the example 2 of a comparison, the process was performed by perpendicular processing and performed in the example 5 list by level processing in the example 1 of a comparison, and 3-5.

[0037] Direct plating down stream processing of example 5 this invention [Table 5]

表5

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
プレアクチベータ	43℃	30秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14.0

[0038] the example 1 of a comparison -- well-known polymer system direct plating down stream processing [Table 6]

表6

工程	処理温度	処理時間
クリーニング、エッチング	30℃	20秒
コンディショニング	65℃	30秒
導電性核(MnO ₂)の形成	87℃	43秒
導電性被膜の形成	5℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

[0039] the example 2 of a comparison -- well-known palladium-tin system direct plating down stream processing [Table 7]

表7

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	60℃	5分
エッチング	25℃	1.5分
酸洗浄	室温	1分
プレアクチベータ	室温	1分
Pd-Sn触媒付与	40℃	5分
アクセレータ	25℃	3分
電解銅めっき	20℃	60秒

[0040] the example 3 of a comparison -- well-known tin free palladium system direct plating down

stream processing [Table 8]

表8

工程	処理温度	処理時間
クリーニング	60℃	60秒
エッチング	25℃	30秒
コンディショニング	45℃	60秒
Pd触媒付与	43℃	150秒
Pd保護被膜の除去	60℃	40秒
電解銅めっき	25℃	60秒

[0041] Example of comparison 4 sulfuration palladium system direct plating down stream processing [Table 9]

表9

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	45℃	105秒
ブリアクチベータ	25℃	10秒
Pd-Sn触媒付与	42℃	105秒
Snの除去	25℃	40秒
硫化パラジウムの形成	25℃	10秒
前工程の中和	25℃	10秒
エッチング	25℃	10秒
電解銅めっき	25℃	60秒

[0042] the example 5 of a comparison -- well-known palladium-tin system direct plating down stream processing [Table 10]

表10

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
ブリアクチベータ	43℃	30秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
Snの除去	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

[0043] Subsequently, additive 5 mL/L which energizes from the upper limit of a base and contains a copper-sulfate 75 g/L; sulfuric-acid 190 g/L; surfactant; copper-sulfate plating was performed on condition that current density 2 A/dm², the die length of the electrolytic copper layer formed toward the direction of a lower limit in 1 minute from upper limit on a direct plating coat was measured, and this was made into the copper-sulfate plating deposit rate. A result is shown in drawing 1.

[0044] When the copper thin film obtained by the direct plating method of this invention was used so that clearly from drawing 1 (example 5), compared with the case (examples 1-5 of a comparison) where the copper thin film obtained by other approaches is used, the deposit rate of electrolytic copper was improving remarkably.

[0045] The accelerator bath liquid of the example 6 of a comparison shown below in the bath stabilization by the example 6 of a comparison and the example 6 water-solubility thallium compound and an example 6 was prepared, and the bath stability as accelerator bath liquid was compared. As the evaluation approach of bath stability, the catalyst containing palladium 350 mg/L and tin 10 g/L was added to the accelerator bath liquid containing the copper ion and reducing agent for direct plating of the example 6 of a comparison, and an example 6, and the addition to bath liquid decomposition was measured.

[0046]

[Table 11]

表11

比較例6 溶組成		実施例6 溶組成	
硫酸銅五水和物	15g/L	硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L	EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L	ホルムアルデヒド	15g/L
ピピリジル	10mg/L	ピピリジル	10mg/L
		硫酸ナリウム	12mg/L
pH	12.5	pH	12.5
温度	25℃	温度	25℃
溶安定性	Pd溶液2mL/L 添加で溶分解	溶安定性	Pd溶液20mL/L 添加で溶分解

[0047] The accelerator bath liquid of this invention containing a water-soluble thallium compound became clearer [having one 10 times the bath stability of this] than the accelerator bath liquid which does not contain a water-soluble thallium compound from the above-mentioned test result.

[0048] The accelerator bath liquid of the following examples 7 of a comparison and an example 7 was prepared like the example 6 of a bath stabilization comparison and example 6 by the example 7 of a comparison, and the example 7 water-solubility cerium compound. Subsequently, the bath stability as accelerator bath liquid was compared. As the evaluation approach of bath stability, the catalyst containing palladium 200 mg/L and tin 10 g/L was added to the accelerator bath liquid containing the copper ion and reducing agent for direct plating of the example 7 of a comparison, and an example 7, and the addition to bath liquid decomposition was measured.

[0049]

[Table 12]

表12

比較例7 溶組成		実施例7 溶組成	
硫酸銅五水和物	4g/L	硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L	ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L	水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
		酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14	pH	14
温度	60℃	温度	60℃
溶安定性	Pd溶液2mL/L 添加で溶分解	溶安定性	Pd溶液14mL/L 添加で溶分解

[0050] The accelerator bath liquid of this invention containing a water-soluble cerium compound became clearer [having one about 7 times the bath stability of this] than the accelerator bath liquid which does not contain a water-soluble cerium compound from the above-mentioned test result.

[0051]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained, the direct plating approach of this invention makes it possible to make a uniform and precise copper thin film form by using the accelerator bath liquid containing a copper ion and a reducing agent. Moreover, since the direct plating approach of this invention can make a uniform and precise copper thin film form on a resin matrix, when electrolysis plating of the copper layer is carried out on it, it can raise the adhesion between the copper thin film by direct plating, and the layer of electrolytic copper, and thermal resistance. Moreover, since the direct plating approach of this invention can make a copper thin film form for a short time, it can raise the productivity of copper-resin composite material by leaps and bounds. Furthermore, the copper thin film formed by the direct plating approach of this invention has the deposit rate of electrolytic copper quicker than the copper thin film formed by the conventional well-known direct plating approach, when electrolytic copper plating is presented after that. Therefore, it can be said that the direct plating approach of this invention is the copper thin film formation approach of having been suitable for electrolytic copper plating processing being carried out. Moreover, this invention makes it possible to stabilize said accelerator bath liquid by adding a water-soluble cerium compound, a water-soluble thallium compound, and/or a water-soluble sulfide to the accelerator bath liquid for direct plating of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214278

(P2001-214278A)

(43) 公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 18/20		C 2 3 C 18/20	4 K 0 2 2
18/40		18/40	4 K 0 2 4
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	J

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-329948(P2000-329948)
(22) 出願日 平成12年10月30日(2000. 10. 30)
(31) 優先権主張番号 特願平11-331289
(32) 優先日 平成11年11月22日(1999. 11. 22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591138566
日本リーロナール株式会社
東京都中央区東日本橋2丁目28番5号
(72) 発明者 清田 優
埼玉県大宮市吉野町2-269-4 日本リー
ロナール株式会社技術研究所内
(72) 発明者 土田 秀樹
埼玉県大宮市吉野町2-269-4 日本リー
ロナール株式会社技術研究所内
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液およびダイレクトプレーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液およびダイレクトプレーティング方法を提供する。

【解決手段】 本発明のダイレクトプレーティング方法は、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液を使用するダイレクトプレーティング方法が開示される。本発明の方法によると、短時間で樹脂基体上に銅薄膜を形成させることができるので、銅-樹脂複合材料の生産性を飛躍的に向上させることができる。また、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜は、その後、電解銅めっきに供された場合に、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速い。また、本発明のアクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および/または水溶性硫化物を添加することにより浴液の安定化が図られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液。

【請求項2】 錯化剤をさらに含む請求項1に記載のアクセレータ浴液。

【請求項3】 水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物をさらに含む請求項1または2に記載のアクセレータ浴液。

【請求項4】 還元剤が水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン 10
、ホルムアルデヒド、およびこれらの各化合物の誘導体、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項1～3のいずれか1項に記載のアクセレータ浴液。

【請求項5】 樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウム—スズ触媒を付着させ、該触媒が付着した樹脂基体を請求項1～4のいずれか1項に記載のアクセレータ浴液で処理することを特徴とするダイレクトブレーティング方法。

【請求項6】 請求項5の方法により製造された複合材料。 20

【請求項7】 請求項6記載の複合材料を電解銅めっきすることを特徴とする電解銅めっき方法。

【請求項8】 請求項7の方法により製造された複合材料。

【請求項9】 銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することによる、ダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液の安定化方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液に関する。また、本発明は前記アクセレータ浴液を用いたダイレクトブレーティング方法および前記方法によって得られる銅—樹脂複合材料に関する。さらに、本発明は前記アクセレータ浴液の安定化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、非電導性プラスチック基材上に銅被膜を析出させる方法としては、ホルムアルデヒドを用いた無電解銅めっき浴が工業的に一般に用いられている。例えばプリント回路基板の製造工程においては、無電解銅めっきによってスルーホール内に銅の電導性被膜を形成した後に、これを素地として電解銅めっきが施される。しかし、この無電解銅めっき浴を用いて、パラジウムまたはパラジウム—スズ触媒を付着させた樹脂上に銅を析出させる場合、処理時間が長くなるという問題があり、また浴の安定性にも問題があった。また、無電解

銅めっき浴の銅析出速度を上げた場合、完全な銅の被覆を形成させることができなかった。また、高速無電解銅めっき浴においては浴の安定性が著しく低下するという問題がある。更に、生産性向上のために水平処理が行われる場合には、無電解銅めっき浴は、高温、高圧力で使用されることとなるので、浴を安定化させることがより重要となる。

【0003】無電解銅めっき浴における上述の問題のために、無電解銅めっきを使用しない方法がいくつか提案されている。これらの方法は通称ダイレクトブレーティング法として知られており、大別してPd—Sn付与方式、カーボンブラック付与方式および有機電導性被膜付与方式の3つの方式がある。しかし、これらの方式によって製造されたプリント配線基板は、基体とめっき被膜の密着性の問題、耐熱性等の問題があり、信頼性はまだ充分とは言えない。また、その後に電解銅めっきを行った場合、銅の析出速度が遅いという問題もある。よって、無電解銅めっきにおける問題点を解消し、さらに、従来のダイレクトブレーティング法よりも優れた銅めっき方法が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、従来使用されている無電解銅めっきおよび従来のダイレクトブレーティング方法の問題点を解決し、均一で、通電性の高い銅薄膜を形成させることにより、該銅薄膜上に被覆される電解銅めっき層の被覆性および被覆速度を向上させることを可能にし、短時間で銅薄膜を形成させることにより、銅—樹脂複合材料の生産性を飛躍的に向上させることを可能にするような、ダイレクトブレーティング方法を提供すること、および、前記ダイレクトブレーティング方法に使用される、銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液を提供することを目的とする。また、本発明は、ダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することにより、前記アクセレータ浴液を安定化する方法を提供することを目的とする。

【0005】

40 【課題を解決するための手段】本発明のダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液は、銅イオンおよび還元剤を含む水性溶液であり、また、さらに、任意に、錯化剤、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および／または水溶性硫化物を含む前記アクセレータ浴液も本発明の範囲内のものである。また、パラジウムまたはパラジウム—スズ触媒を付着させた樹脂基体を前記ダイレクトブレーティング用アクセレータ浴液で処理することによるダイレクトブレーティング方法、および該方法により生じた銅—樹脂複合材料も本発明の範囲内のものである。さらに前記複合材料を電解銅めっきする

方法および該方法により得られる銅-樹脂複合材料も本発明の範囲内のものである。さらに、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ溶液に、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物を添加することによる、溶液の安定化方法も本発明の範囲内のものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における「ダイレクトプレーティング」とは、後の硫酸銅めっき等の本来のめっき処理前に行われるめっき方法であり、樹脂の導通化方法の1つであって、無電解めっきに対する概念である。本発明においては、銅イオンと還元剤を含むアクセレレータ溶液をダイレクトプレーティング方法において使用することにより、パラジウムまたはパラジウム-すず触媒を表面上に有する樹脂基体上に、通電性の高い、銅を含む薄膜が短時間で形成されることとなる。

【0007】また、本発明における「アクセレレータ溶液」とは、パラジウムまたはパラジウム-すず触媒を表面に有する基体に接触することにより、基体上に銅薄膜を形成させることが可能な溶液をいい、本発明の「ダイレクトプレーティング用アクセレレータ溶液」は銅イオンおよび還元剤を含む水性溶液である。本発明においては、「アクセレレータ溶液」中に銅イオンと還元剤が同時に存在するところに特徴がある。

【0008】アクセレレータ溶液に含まれる銅イオンは、アクセレレータ溶液中に銅イオンとして存在すればよく、そのソースは問わない。例えば、溶液に溶解すると銅イオンを生じさせることとなる銅化合物を溶液に供給しても良いし、前記銅化合物を一旦水に溶解し、銅イオンを含む溶液とした後にその溶液を浴に供給しても良い。前記銅のソースとして使用できる銅化合物としては、水溶性で銅元素を含んでおり、公知の銅めっき液で銅のソースとして使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。好ましくは、銅のソースとなる銅化合物としては、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅、スルファミン酸銅、炭酸銅、酸化銅等が挙げられる。より好ましくは、硫酸銅および塩化銅が挙げられる。上記銅化合物としては、1種類の銅化合物が使用されても良いし、複数の銅化合物が使用されても良い。アクセレレータ溶液における銅イオンの濃度は、通常、金属銅換算で0.5～5g/L、好ましくは1～2g/Lとすることが適当である。但し、本発明のアクセレレータ溶液が錯化剤を含み、その濃度が高い場合には、銅イオン濃度は2g/L以上であっても良い。例えば、銅イオン濃度は、10g/Lとすることも可能である。

【0009】本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ溶液に使用される還元剤としては、水溶性であって、銅イオンを還元して樹脂基体上に金属銅を析出させることができるのであれば、特に制限なく使用で

きる。使用可能な還元剤としては、好ましくは、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、およびこれらの各化合物の誘導体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく公知の任意の還元剤が使用できる。より好ましくは還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、およびこれらの各化合物の誘導体である。さらに好ましくは、還元剤は水素化ホウ素ナトリウムである。上記還元剤としては、1種類の還元剤が使用されても良いし、複数の還元剤が使用されても良い。アクセレレータ溶液中の還元剤濃度は、通常、0.1～10g/L程度、好ましくは0.5～2g/L程度とすればよい。10g/Lを超える濃度では浴が不安定となり、また還元剤の消耗が大きくなり易い。

【0010】本発明のアクセレレータ溶液は任意に錯化剤を含むことができる。アクセレレータ溶液に含まれる錯化剤は、銅イオンを錯化できるものであれば各種の錯化剤を使用することができる。錯化剤としては、例えば、ポリアミンおよびその塩、アミノカルボン酸およびその塩、アミンアルカノール化合物およびその塩、オキシカルボン酸およびその塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に使用できる錯化剤としては、1種類の錯化剤が使用されても良いし、複数の錯化剤が使用されても良い。ポリアミンおよびその塩としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレントトラミンおよびトリエチレントトラミン等、並びにこれらの塩酸塩、硫酸塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。ポリアミンおよびその塩はアクセレレータ溶液中において、通常、1～100g/L、好ましくは、5～50g/Lの濃度で使用可能である。

【0011】アミノカルボン酸およびその塩としては、イミノ二酢酸およびそのナトリウム塩、ニトリロ三酢酸およびそのナトリウム塩、および、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、テトラヒドロキシエチレンジアミン酢酸、ジヒドロキシメチルエチレンジアミン二酢酸およびエチレンジアミン四酢酸、シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N, N, N', N'-テトラキス-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン等、並びにこれらのナトリウム塩およびカリウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。アクセレレータ溶液における、これらの化合物は、通常、1～100g/L、好ましくは、5～50g/Lの濃度で使用可能である。

【0012】アミンアルカノール化合物としては、モノ-、ジ-、トリ-エタノールアミンが好ましいが、これらに限定されるものではない。アクセレレータ溶液におけるアミンアルカノール化合物は、通常、5～200

mL/L、好ましくは、50~100mL/Lの濃度で使用可能である。オキシカルボン酸としては、例えば、酒石酸、クエン酸、グルコン酸が挙げられ、オキシカルボン酸塩としては、例えば、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウムカリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウムが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のアクセレレータ溶液中における上記化合物は、通常、1~100g/L、好ましくは、5~50g/Lの濃度で使用可能である。

【0013】本発明のアクセレレータ溶液は、任意に、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物を含むことができる。アクセレレータ溶液に水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物が含まれる場合には、該溶液の安定性が大幅に改善されることとなる。好ましくは、本発明のアクセレレータ溶液は、水溶性タリウム化合物および/または水溶性セリウム化合物を含む。本発明のアクセレレータ溶液に含まれ得る水溶性タリウム化合物または水溶性セリウム化合物としては、タリウムまたはセリウム元素を含んでおり、アクセレレータ溶液に可溶の化合物であれば任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。また、本発明のアクセレレータ溶液に含まれ得る水溶性硫化物としては、硫化物の形態で硫黄元素を含んでおり、アクセレレータ溶液に可溶の化合物であれば任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。前記水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物または水溶性硫化物としては、セリウム元素またはタリウム元素、もしくは硫化物の形で硫黄元素のなかの何れか一種類の元素を含む化合物でも良いし、化合物中にセリウム元素、タリウム元素および硫化物の形で硫黄元素の中の複数の元素を含む化合物であっても良い。また、上記化合物としては、1種類の化合物が使用されても良いし、複数の化合物が使用されても良い。前記水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物はアクセレレータ溶液に直接溶解させても良いし、前記化合物を一旦水に溶解した後にその溶液を溶液に添加しても良い。

【0014】本発明に使用可能な水溶性セリウム化合物としては、例えば、酢酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、臭化セリウム、炭酸セリウム、塩化セリウム、フッ化セリウム、シュウ酸セリウム等の塩類およびその水和物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明に使用可能な水溶性タリウム化合物としては、例えば、塩化タリウム、ギ酸タリウム、硝酸タリウム、酸化タリウム、硫酸タリウム、酢酸タリウム、ヨウ化タリウム等の塩類およびその水和物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明に使用可能な硫

化物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫化物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性硫化物としては、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素カリウム、硫化バリウム、硫化水素バリウム、硫化マグネシウム、硫化水素マグネシウム等が挙げられる。好ましくは、水溶性硫化物は硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素カリウムである。アクセレレータ溶液に含まれる水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物の量は、アクセレレータ溶液を安定化するのに充分な量であり、アクセレレータ溶液に含まれる水溶性セリウム化合物は、通常、1mg/L~1000mg/L、好ましくは5mg/L~30mg/Lであり、水溶性タリウム化合物は、通常、1mg/L~1000mg/L、好ましくは、5mg/L~30mg/Lであり、水溶性硫化物は、通常、1mg/L~1000mg/L、好ましくは、5mg/L~30mg/Lである。

【0015】本発明のアクセレレータ溶液には、必要に応じて、各種の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、pH調整剤や、被膜改善剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。pH調整剤は、本発明におけるダイレクトプレーティング方法に使用されるアクセレレータ溶液のpHを適切な値に維持することにより、銅イオンを銅として析出させる還元反応を促進させるように働く。このようなpH調整剤としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸などの無機酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。pH調整剤はアクセレレータ溶液のpHを適切な値に調整するのに充分な量で添加されることとなる。本発明のダイレクトプレーティング方法に使用されるアクセレレータ溶液のpHは、好ましくは10以上であり、より好ましくは、13以上である。

【0016】被膜改善剤は、本発明の方法によって生じる銅薄膜の物性、例えば、延性、抗張力、硬度、内部応力等の物性を改善したり、析出する銅粒子を微細化するなどの目的で添加される。このような被膜改善剤としては、例えば、硫化物や、チオ化合物のような硫黄含有化合物、ジピリジルやエチレンオキサイド型界面活性剤、ポリエチレングリコール等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの添加剤は単独で使用されても良いし、複数の添加剤が使用されても良い。

【0017】本発明の方法に使用される樹脂基体は、使用目的に応じた適度な物性、例えば、強度、耐腐食性等を有する樹脂基体であれば、任意の樹脂からなる、任意の形状の樹脂基体であることができ、特に限定されるものではない。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラ

ミックス、ガラス、金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による被膜を形成したものであってもよい。

【0018】樹脂基体には任意の樹脂が使用可能であり、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチルースチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸ースチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；アロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキシサイド樹脂；PET樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラル樹脂；ポリフェニレンオキシサイドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビー酢ビコポリマー；エチレンー酢ビコポリマー；エチレンー塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であってもよい。

【0019】本発明に使用されるパラジウムまたはパラジウムーすずの触媒としては、市販の公知のパラジウム

またはパラジウムーすず触媒が使用できる。使用される触媒はパラジウムまたはパラジウムーすず触媒が媒体中にコロイドとして存在する触媒液の形態のものである。例えば、日本リーロナル社製パラジウムーすず触媒であるコンダクトロンDPアクチベーターコンク、コンダクトロンDP-Hアクチベーターコンク等を水で希釈したものが使用可能であるがこれらに限定されるものではない。パラジウムーすず触媒が使用される場合には、該触媒中のパラジウムとすずの比率は、好ましくは、パラジウム：すず＝1：1～1：100であり、より好ましくは、1：1～1：10である。

【0020】本発明のダイレクトプレーティング方法においては、まず、樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着させる。この触媒付着方法としては、触媒が樹脂基体上に付着するのであれば任意の方法を使用することができ、例えば、樹脂基体を触媒液中に浸漬するか、または樹脂基体に触媒液を噴霧する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、樹脂基体には、触媒付与前に必要に応じて、例えば、カチオン界面活性剤等を含有するコンディショナーで樹脂基体を浸漬、噴霧処理することにより、樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着し易くするためのコンディショニング処理、およびエッチング処理を行うこと等も可能である。本発明において使用される触媒液中の触媒濃度は、パラジウム濃度として30mg/L～500mg/L、好ましくは70mg/L～200mg/Lである。パラジウム濃度が低すぎる場合は、還元剤を含む銅溶液で十分な銅の析出が得られず、パラジウム濃度が高すぎる場合は、パラジウム触媒の吸着が過剰となり密着性が低下し、コスト高にもなるので好ましくない。

【0021】樹脂基体上への触媒の付着処理は、上述のように樹脂基体を触媒液に浸漬または樹脂基体に触媒液を噴霧することにより行われる。垂直処理の場合は、付着処理時間は通常3～10分、好ましくは5～8分であり、付着処理温度は通常25～50℃、好ましくは35～45℃である。水平処理の場合は付着処理時間は通常15秒～3分、好ましくは30秒～2分であり、付着処理温度は通常25～50℃、好ましくは35～45℃である。

【0022】次いで、本発明のダイレクトプレーティング方法においては、前記処理により得られた、表面上に触媒を有する樹脂基体は、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ液で処理される。本発明のアクセレレータ液には銅イオンおよび還元剤が含まれているので、該アクセレレータ液による処理によって、樹脂基体上に銅薄膜が直接形成され、銅ー樹脂複合材料が得られる。本発明のダイレクトプレーティング方法では、樹脂基体上に触媒を付着させた後、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ液で処理されるので、前記銅ー樹

脂複合材料中の銅薄膜には、触媒として付着したパラジウムまたはパラジウム-スズが金属として存在することとなる。また、本発明のダイレクトプレーティング方法によって形成された銅薄膜の厚さは、通常0.01～0.2μm、好ましくは、0.03～0.1μmであり、同じ触媒および樹脂基体を用いて無電解銅めっきを行った場合の銅薄膜の一般的な厚さである0.2～0.5μmと比較してより薄い。

【0023】本発明のダイレクトプレーティングにおける、アクセレレータ溶液による処理は、樹脂基体をアクセレレータ溶液に浸漬または樹脂基体にアクセレレータ溶液を噴霧することにより行われる。垂直処理の場合は、浴液処理時間は通常1～15分、好ましくは3～5分であり、浴液処理温度は通常30～70℃、好ましくは50～60℃である。水平処理の場合は浴液処理時間は通常15秒～2分、好ましくは30秒～1分であり、浴液処理温度は通常30～70℃、好ましくは50～60℃である。本発明のダイレクトプレーティング方法における好ましい態様においては、同じ触媒および樹脂基体を用いて無電解銅めっきを行った場合に比べ処理時間が短縮される。

【0024】本発明のダイレクトプレーティング方法により得られた銅-樹脂複合材料は、電解銅めっき処理に供され、該複合材料の銅薄膜上にさらに銅層が形成されることとなる。前記電解銅めっき方法としては、硫酸銅めっき、シアン化銅めっき、ピロリン酸銅めっきなど、公知の、任意の電解銅めっき法が使用可能である。好ま*

表1

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65℃	5分
エッチング	25℃	1分
Pd-Sn触媒付与	43℃	5分
還元剤を含む銅溶液*	60℃	5分
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
ピピリジル	10mg/L
硫酸タリウム	12mg/L
pH	12.5

【0028】上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは16分間であった。また、性能評価においては、耐熱試験(260℃オイル/10秒、25℃メタノール/10秒)を100サイクル行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜との※

*しくは、硫酸銅めっきである。本発明のダイレクトプレーティング方法を行った後、電解銅めっきをして得られる、電解銅めっき層を有する銅-樹脂複合材料は、他の方法により製造された銅-樹脂複合材料に比較して、電解銅めっき層の被覆性に優れている。また、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜上に、その後、電解銅めっきを行った場合には、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速いという効果が得られる。

【0025】

【実施例】以下の各実施例および比較例の各工程は、特に明示されていない限りは、それぞれの工程で通常使用される市販の薬剤を使用し、通常行われる条件で行われた。

【0026】実施例1～4

本発明のダイレクトプレーティング方法および電解銅めっき法による銅-樹脂複合材料の製造

樹脂基体として、ガラス繊維とビスフェノールA系エポキシ樹脂(FR-4)からなり、板厚1.6mmの銅張4層板(日立化成社製)を使用した。実施例1～4においてはそれぞれ、下記表1～4に示されるような工程で処理を行い、複合材料を製造した。実施例1および2は処理は垂直処理で行われ、実施例3および4は水平処理で行われた。

【0027】実施例1

【表1】

※がれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径0.3mm100穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

【0029】実施例2

【表2】

表2

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65℃	5分
エッチング	25℃	1分
Pd-Sn触媒付与	25℃	5分
還元剤を含む銅溶液*	60℃	15分
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L
ピピリジル	10mg/L
pH	12.5

【0030】上記工程にて処理した場合、ダイレクトプレーティング浴において15分間処理したところ、電解銅めっきで必要な量の銅が析出した。処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは26分間であった。性能評価においては、耐熱試験(260℃オイル/10秒, 25℃メタノール/10秒)を100サイクル*20

*行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜とのはがれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径0.3mm100穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

【0031】実施例3

【表3】

表3

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14.0

【0032】上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは1分30秒であった。また、性能評価においては、耐熱試験(260℃オイル/10秒, 25℃メタノール/10秒)を100サイクル行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜との※

※はがれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径0.3mm100穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

【0033】実施例4

【表4】

表4

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	30g/L
ピピリジル	10mg/L
pH	14.0

【0034】上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトブレーティング処理の完了まで1分30秒であった。また、性能評価において、耐熱試験（260℃オイル/10秒、25℃メタノール/10秒）を100サイクル行っても内層銅箔と硫酸銅めっき被膜とのがれは無く良好であった。しかし、硫酸銅めっき被膜の被覆性を穴径0.3mm、100穴で観察した結果、ボイドは13穴で確認され、ボイド発生率は13%であった。また、無電解銅めっき浴は処理後直ちに分解した。

【0035】上述の実施例1～4に示されるように、本発明のダイレクトブレーティング法により形成された銅薄膜を電解銅めっきして得られる複合材料は耐熱性および密着性に優れたものであった。また、形成された前記複合材料においては、ボイド発生率が低減していた。よって、本発明のダイレクトブレーティング法は、電解銅めっきに適した銅薄膜を形成するものであることが明らかとなった。

【0036】実施例5および比較例1～5

表5

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
ブリアクチベータ	43℃	30秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム水和物	25mg/L
pH	14.0

*本発明のダイレクトブレーティング方法と公知のダイレクトブレーティング方法により得られた複合材料における電解銅の析出速度の相違

ビスフェノールA系エポキシ樹脂（FR-4）からなり、板厚1.6mmの銅張両面板（日立化成社製、縦8.5cm×横2.5cm）の上端から1.5cmの部分の銅箔を残し、それ以外の部分の銅箔を除去したものを樹脂基体として使用した。前記基体を、下記表5～10に示されるような工程でダイレクトブレーティング処理し、基体の上端から1.5cmの部分から下端までの部分にダイレクトブレーティング被膜を形成させた。前記処理後、基体下端のダイレクトブレーティング被膜を除去した。なお、比較例2においては、工程は垂直処理で行われ、実施例5並びに比較例1および3～5においては、水平処理で行われた。

【0037】実施例5

本発明のダイレクトブレーティング処理工程

【表5】

【0038】比較例1

※【表6】

公知のポリマー系ダイレクトブレーティング処理工程 ※

表6

工程	処理温度	処理時間
クリーニング、エッチング	30℃	20秒
コンディショニング	85℃	30秒
導電性核(MnO ₂)の形成	87℃	43秒
導電性被膜の形成	5℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

【0039】比較例2

公知のパラジウム-すず系ダイレクトプレーティング処理工程

【表7】

表7

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	60℃	5分
エッチング	25℃	1.5分
酸洗浄	室温	1分
プレアクチベータ	室温	1分
Pd-Sn触媒付与	40℃	5分
アクセレレータ	25℃	3分
電解銅めっき	20℃	60秒

【0040】比較例3

公知のすずフリーパラジウム系ダイレクトプレーティング処理工程

【表8】

表8

工程	処理温度	処理時間
クリーニング	60℃	60秒
エッチング	25℃	30秒
コンディショニング	45℃	60秒
Pd触媒付与	43℃	150秒
Pd保護被膜の除去	60℃	40秒
電解銅めっき	25℃	60秒

【0041】比較例4

硫化パラジウム系ダイレクトプレーティング処理工程

【表9】

表9

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	45℃	105秒
プレアクチベータ	25℃	10秒
Pd-Sn触媒付与	42℃	105秒
Snの除去	25℃	40秒
硫化パラジウムの形成	25℃	10秒
前工程の中和	25℃	10秒
エッチング	25℃	10秒
電解銅めっき	25℃	60秒

*【0042】比較例5

公知のパラジウム-すず系ダイレクトプレーティング処理工程

【表10】

表10

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25℃	15秒
コンディショニング	45℃	15秒
プレアクチベータ	43℃	30秒
Pd-Sn触媒付与	43℃	30秒
Snの除去	60℃	30秒
電解銅めっき	25℃	60秒

20 【0043】次いで、基体の上端から通電して、硫酸銅75g/L；硫酸190g/L；界面活性剤を含む添加剤5mL/L；電流密度2A/dm²の条件で硫酸銅めっきを行い、1分間の間に、ダイレクトプレーティング被膜上で上端から下端方向に向かって形成される電解銅層の長さを測定し、これを硫酸銅めっき析出速度とした。結果は図1に示す。

【0044】図1から明らかなように、本発明のダイレクトプレーティング法により得られた銅薄膜を使用した場合（実施例5）には、他の方法により得られた銅薄膜を使用した場合（比較例1～5）に比べ、電解銅の析出速度が著しく向上されていた。

【0045】比較例6および実施例6

水溶性タリウム化合物による浴安定化

以下に示す、比較例6および実施例6のアクセレレータ溶液を調製し、アクセレレータ溶液としての浴安定性を比較した。浴安定性の評価方法として、パラジウム350mg/L、すず10g/Lを含む触媒を比較例6および実施例6のダイレクトプレーティング用の銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ溶液に添加し、浴液分解までの添加量を比較した。

【0046】

【表11】

*

表11

比較例6 浴組成		実施例6 浴組成	
硫酸銅五水和物	15g/L	硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L	EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L	ホルムアルデヒド	15g/L
ピピリジル	10mg/L	ピピリジル	10mg/L
		硫酸ナトリウム	12mg/L
pH	12.5	pH	12.5
温度	25℃	温度	25℃
浴安定性	Pd溶液2mL/L 添加で浴分解		
浴安定性	Pd溶液20mL/L 添加で浴分解		

【0047】上記の試験結果から水溶性ナトリウム化合物を含有する本発明のアクセレレータ浴液は、水溶性ナトリウム化合物を含まないアクセレレータ浴液よりも10倍の浴安定性を有することが明らかとなった。

【0048】比較例7および実施例7
水溶性セリウム化合物による浴安定化
比較例6および実施例6と同様にして、以下の比較例7および実施例7のアクセレレータ浴液を調製した。次い*

*で、アクセレレータ浴液としての浴安定性を比較した。
10 浴安定性の評価方法として、パラジウム200mg/L、すず10g/Lを含む触媒を比較例7および実施例7のダイレクトプレーティング用の銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液に添加し、浴液分解までの添加量を比較した。

【0049】

【表12】

表12

比較例7 浴組成		実施例7 浴組成	
硫酸銅五水和物	4g/L	硫酸銅五水和物	4g/L
ウメチルヒダントイン	40g/L	ウメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L	水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
		酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14	pH	14
温度	60℃	温度	60℃
浴安定性	Pd溶液2mL/L 添加で浴分解		
浴安定性	Pd溶液14mL/L 添加で浴分解		

【0050】上記の試験結果から水溶性セリウム化合物を含有する本発明のアクセレレータ浴液は、水溶性セリウム化合物を含まないアクセレレータ浴液よりも約7倍の浴安定性を有することが明らかとなった。

【0051】

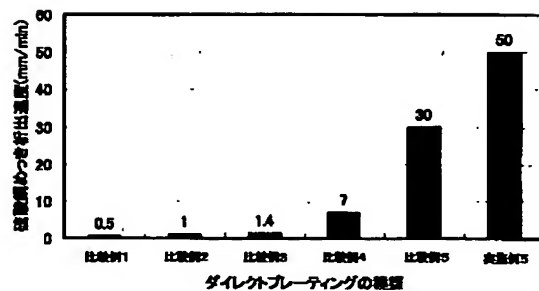
【発明の効果】以上、説明したように、本発明のダイレクトプレーティング方法は、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液を使用することにより、均一で緻密な銅薄膜を形成させることを可能にする。また、本発明のダイレクトプレーティング方法は、樹脂基体上に均一で緻密な銅薄膜を形成させることができるので、その上に銅の層が電解めっきされた場合に、ダイレクトプレーティングによる銅薄膜と電解銅の層との間の密着性、耐熱性を向上させることができる。また、本発明のダイレクトプレーティング方法は短時間で銅薄膜を形成させることができるので、銅-樹脂複合材料の生産性を飛躍※40

※的に向上させることができる。さらに、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜は、その後、電解銅めっきに供された場合に、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速い。よって、本発明のダイレクトプレーティング方法は、電解銅めっき処理されるのに適した銅薄膜形成方法であると言える。また、本発明は、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性ナトリウム化合物および/または水溶性硫化物を添加することにより、前記アクセレレータ浴液を安定化することを可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1はダイレクトプレーティング法により形成された銅薄膜上への硫酸銅めっきにおける銅の析出速度を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 今成 眞明

埼玉県大宮市吉野町2-269-4 日本リ
ーロナル株式会社技術研究所内

(72)発明者 杉田 芳博

埼玉県大宮市吉野町2-269-4 日本リ
ーロナル株式会社技術研究所内

(72)発明者 ビル プレッシュ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11520
フリーポート バッファロ アベニュー
272 シップリー ロナル内

(72)発明者 ヘンリー ギャレイ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11520
フリーポート バッファロ アベニュー
272 シップリー ロナル内

(72)発明者 キース ワーリヨルド

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11520
フリーポート バッファロ アベニュー
272 シップリー ロナル内

Fターム(参考) 4K022 AA13 BA08 DA01 DB01

4K024 AA09 AB02 AB17 BA12 CA01

CB01 DA10 GA01